

EXP. # EL288174239US
Date: March 3, 2000

3905
03/03/00

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1542 U.S. PTO
09/519408



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
in this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 4月15日
April 15, 1999

願番号

Application Number:

平成11年特許願第107586号
Pat. Appln. No. 11-107586

願人

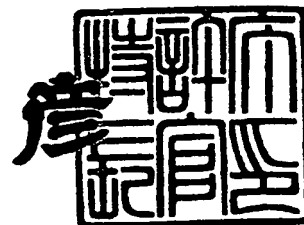
Applicant(s):

住友電気工業株式会社
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

2000年 1月28日
January 28, 2000

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦
Takahiko Kondo



出証番号 出証特2000-3002165
Shutsu-sho No. Shutsu-sho-toku-2000-3002165

#3905

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1-542 U.S. PTO
09/519408
03/03/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月15日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第107586号

出 願 人

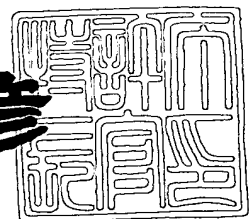
Applicant (s):

住友電気工業株式会社

2000年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3002165

【書類名】 特許願

【整理番号】 1990326

【提出日】 平成11年 4月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/457

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会
社 大阪製作所内

 【氏名】 中村 孝夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000002130

 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

 【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064746

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085132

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091409

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008693

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9716730

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明導電膜の製造方法および化合物半導体発光素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空槽内に基板を置く工程と、
前記真空槽の中心に、透明導電膜の材料となるターゲットを置く工程と、
前記真空槽内に酸素を導入する工程と、
前記ターゲットにレーザ光を照射し、アブレーションによって放出された原子
または分子イオンを前記基板の上に堆積させ、酸化させながら結晶成長させる工
程と、を備えた透明導電膜の製造方法。

【請求項2】 前記ターゲットは、 $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\text{wt}\% \text{ZnO}$ を含む、
請求項1に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項3】 成膜温度を、室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ に調節して、前記結晶成長を行
なう、請求項2に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項4】 成膜圧力を、 $0.3 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ にして、前記結晶
成長を行なう、請求項1に記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項5】 透明電極を形成する直前の化合物半導体発光素子基板を準備
する工程と、

前記化合物半導体発光素子基板を真空槽内に置く工程と、
前記真空槽の中心に、透明導電膜の材料となるターゲットを置く工程と、
前記真空槽内に酸素を導入する工程と、
前記ターゲットにレーザ光を照射し、アブレーションによって放出された原子
、分子イオンを前記化合物半導体発光素子基板の上に堆積させ、酸化させながら
、前記透明電極を結晶成長させる工程と、を備えた化合物半導体発光素子の製造
方法。

【請求項6】 前記ターゲットは、 $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\text{wt}\% \text{ZnO}$ を含む、
請求項5に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項7】 成膜温度を、室温 $\sim 300^\circ\text{C}$ にして、前記結晶成長を行なう
、請求項5に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項8】 成膜圧力を、 $0.3 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ にして、前記結晶

成長を行なう、請求項 5 に記載の化合物半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、一般に透明導電膜の製造方法に関するものであり、より特定のには、より低温で平滑で、低抵抗・高透過率を持ち、かつコストを低下させることができるように改良された透明導電膜の製造方法に関する。この発明は、また、そのような方法を用いた、化合物半導体発光素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、透明導電膜は、液晶ディスプレイ、太陽電池をはじめ多くの分野で用いられている。透明導電膜としては、一般にITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - 5\text{wt}\% \text{SnO}_2$) が用いられている。ITO の成膜方法としては、スパッタ法が主流となっており、基板温度 300℃ で、透過率 80% 以上、抵抗率 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度のものが、再現性よく得られている。有機エレクトロルミネセンス (EL) や発光ダイオード (LED) への応用を考えた場合、より低温で、成膜可能な透明導電膜が求められている。

【0003】

特開平 6-318406 号公報には、室温成膜でも高透過率、低抵抗率が実現できる $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\text{wt}\% \text{ZnO}$ の製造技術が提案されている。この技術によれば、スパッタ法で室温で成膜した、膜厚 140 nm の膜で、抵抗率 $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、透過率 86% (at 550 nm) を実現している。

【0004】

その他、透明導電膜の成膜は、蒸着、イオンプレーティング法などでも検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

透明導電膜では、透過率や伝導率が、酸素量に大きく依存する。しかしながら、従来の蒸着法では、蒸着源の運転のため、成膜圧力に制限があるという問題点

があった。また、スパッタ法では、プラズマを利用するための圧力範囲の制限とアルゴンの使用（プラズマを立てるために必要なもの）など、成膜するための成膜圧やガスに制限があり、精密に酸素量を制御できないという問題点があった。

【0006】

この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、成膜圧力、成膜ガスに制限がなく、かつ精密に酸素量を制御することができるように改良された透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0007】

この発明の他の目的は、透過率が向上し、かつコストが低減することができるように改良された、透明導電膜の製造方法を提供することにある。

【0008】

この発明は、また、そのような透過率の向上およびコストが低減されるように改良された透明導電膜の形成工程を含む、化合物半導体発光素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る透明導電膜の製造方法においては、まず、真空槽内に基板を置く。上記真空槽の中心に、透明導電膜の材料となるターゲットを置く。上記真空槽内に酸素を導入する。上記ターゲットにレーザ光を照射し、アブレーションによって放出された原子、分子イオンを上記基板の上に堆積させ、酸化させながら、結晶成長させる。

【0010】

この方法は、レーザアブレーション法と称されるものであり、本発明では、透明導電膜の成膜法として利用している。レーザアブレーションでは、励起源となるエキシマレーザを成膜装置外から導くため、成膜圧やガスに制約がない。また、スパッタ法で問題となる負イオンによる逆スパッタの影響もない。このような特徴から、酸素量制御が容易となり、かつターゲット組成に近い膜を得る等の特徴がある。さらに、スパッタ法に比べ表面平滑性が優れた膜が得られる。

【0011】

請求項2に係る透明導電膜の製造方法においては、上記ターゲットは、 $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\text{wt}\% \text{ZnO}$ が用いられる。

【0012】

請求項3に係る透明導電膜の製造方法においては、成膜温度を、室温(RT)～300℃で行なう。

【0013】

請求項4に係る透明導電膜の製造方法においては、成膜圧力を、 $0.3 \sim 3 \times 10^{-3} \text{Torr}$ で行なう。

【0014】

請求項5に係る化合物半導体発光素子の製造方法においては、まず、透明電極を形成する直前の化合物半導体発光素子基板を準備する。上記化合物半導体発光素子基板を真空槽内に置く。上記真空槽の中心に、透明導電膜の材料となるターゲットを置く。上記真空槽内に酸素を導入する。上記ターゲットにレーザー光を照射し、アブレーションによって放出された原子、分子イオンを上記基板の上に堆積させ、酸化させながら、上記透明電極を結晶成長させる。

【0015】

この発明によれば、化合物半導体発光素子基板の上に、レーザーアブレーション法で、透明電極を形成するので、低抵抗であり、かつ透過率が向上した、化合物半導体発光素子が得られる。

【0016】

請求項6に係る化合物半導体発光素子の製造方法においては、上記ターゲットとして、 $\text{In}_2\text{O}_3 - 10\text{wt}\% \text{ZnO}$ を用いる。

【0017】

請求項7に係る化合物半導体発光素子の製造方法においては、成膜温度を、室温(RT)～300℃で行なう。

【0018】

請求項8に係る化合物半導体発光素子の製造方法においては、成膜圧力を、 $0.3 \sim 3 \times 10^{-3} \text{Torr}$ で行なう。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態を図について説明する。

【0020】

実施の形態 1

図1は、本発明に係る透明導電膜の製造方法に用いるレーザアブレーション成膜装置の概念図である。高密度のレーザパルスが固体表面に照射し、そこから放出されるイオンや原子を対向した位置にある基板上に堆積し、薄膜を形成する手法がレーザアブレーション法と言われるものである。この手法は、金属酸化物誘導体薄膜の成膜プロセスとして大変適した方法である。強いレーザパルスを利用して、同一実験チャンバの中で成膜だけでなく微細加工、エッチング、多層化等が行なえる利点を持つ。強誘電体薄膜作製におけるレーザアブレーション法の利点は、以下のようになる。

【0021】

まず、この方法では、成膜室の外部からレーザ光が導入されるため、結晶成長に適した任意の雰囲気圧力中で薄膜形成ができることが挙げられる。また、ターゲットのみから原子・分子・イオンが放出されるために不純物のない薄膜が形成される。

【0022】

圧力・基板温度・成膜速度等の多くのパラメータを独立に選ぶことができる。薄膜の制御性という意味では、レーザパルス数とエネルギーの調節で瞬時に成膜コントロールができる。

【0023】

さらに、最近明らかになってきたように、非常に高速の成膜が可能である。このように、多くの優れた点を有している。

【0024】

レーザアブレーション装置は、図1に示すように、真空槽の中心に成膜する強誘電体からなるバルクターゲットを置き、真空系内には酸素またはオゾン、 NO_2 等の酸化力の強いガスを導入し、パルスレーザ光をターゲットに照射してアブレーションを起こす。アブレーションによって放出された原子分子イオンは基板

に堆積して酸化されながら結晶成長をする。実施の形態1では、このようなレーザーアブレーション装置を用いて、透明導電膜の成膜を試みた。

【0025】

成膜条件を以下に記す。

レーザー： $\text{KrF } 248 \text{ nm } 2 \text{ J/cm}^2$

ターゲット： $\text{In}_2\text{O}_3 - 10 \text{ wt \% ZnO}$ （出光興産製、高密度品、以下、 IDIXO と略する。）

基板： MGO （透過率測定）、ガラス（抵抗測定用）

成膜温度：（室温（ RT ） $\sim 300^\circ\text{C}$ ）標準として RT を用いた。

【0026】

成膜圧力： $0.3 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ Torr O}_2$ （標準として、 $3 \times 10^{-3} \text{ Torr O}_2$ を用いた）

成膜条件について、さらに詳細に説明する。

【0027】

酸素圧依存性

まず、透明導電膜の透過率の酸素圧依存性について調べた。

【0028】

レーザーアブレーションでは、成膜圧によりプルーム形状が変化する。また、ある成膜圧下で、試料をプルームのどの部分に位置させるかにより、組成が変化する。発明者は超伝導デバイス開発でのターゲット・基板間距離は $60 \sim 70 \text{ mm}$ 程度が最適である結果を得ており、今回はプルーム観察からターゲット・基板間距離を 70 mm に固定し、酸素圧依存性を評価した。なお、 IDIXO の膜厚は 120 nm 程度とした。

【0029】

図2に抵抗率と酸素圧の関係を示す。抵抗率は酸素圧とともに大きく変化し、 $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ で dip をもつ特性が得られた。これは酸素量により、透明導電膜の抵抗に最適値があるという、これまでの報告と一致している。なお、最も低い $6.5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ という値は、従来のスパッタ法で得ることは非常に困難な値である。このため、スパッタ法に比べ、1桁程度の抵抗率が低いことが

ら、必要となる膜厚が $1/10$ となり、このことにより透過率を上昇でき、低コストで高品質の透明導電膜が作製可能となる。またこの条件で作製した膜の表面の凹凸は 0.5 nm 程度と非常に平滑であった。この値は、スパッタ法で作製した膜に比べ $1/10$ 程度である。

【0030】

図3に、IDIXOの透過率の酸素圧依存性を評価した結果を示す。約 300 nm の吸収端が認められる。透過率測定用の試料は、基板として吸収端が 200 nm 程度の MgO を使用しており、 300 nm の吸収がIDIXO膜に起因していることがわかる。また、使用した MgO 基板の波長 500 nm での透過率は 84% と測定されており、成膜酸素圧とIDIXO膜(120 nm)の透過率の関係としては、表1のように計算できる。

【0031】

【表1】

成膜酸素圧	IDIXO 透過率
0.3Torr	99%
$3 \times 10^{-2}\text{ Torr}$	87%
$3 \times 10^{-3}\text{ Torr}$	92%

【0032】

成膜圧 0.3 Torr では、透過率が高いが、抵抗率が非常に高い。最も低い抵抗率が得られた $3 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ では、透過率 92% が得られた。発光素子では一般に膜厚の薄い Au を透明電極として使用している。膜厚 20 nm の Au の透過率が 37% であることから、IDIXOを用いたことで、2倍以上の光出力が得られる。

【0033】

再現性

IDIXOを製品に応用する場合、1)面内分布、2)再現性などを評価する必要がある。 ZnSe 基板は、現状 10 mm 角程度であり、プルーム形状、超電導関係の発明者の経験・実績から問題ないと考えられ、今回はIDIXO膜を同

条件で3回成膜した場合の抵抗率変化を評価した。その結果を、表2に示す。

【0034】

【表2】

Run No	抵抗率
1	$3.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$
2	$4.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$
3	$5.7 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$

【0035】

RUNとともに抵抗率の増加が認められるが、すべての試料で $10^{-5} \Omega \text{cm}$ 以下の値を得ている。このような低い値で安定していることは、製品への適用には問題ないと考えられる。

【0036】

なお、このように抵抗率が変化する原因としては、1) ターゲット組成の変化、2) 膜厚変化が原因として考えられる。1) についてはターゲット表面の研磨、2) については膜厚モニタの設置により対応が可能である。

【0037】

降温時の酸素圧依存性

従来のスパッタ法に比べ、レーザアブレーション法で I D I X O 膜を成膜することにより、ベストデータで、抵抗率が1桁程度低減できた。このことは、従来使用されてきた透明導電膜の膜厚を1/10程度に低減できる可能性を示している。蒸着法、スパッタ法では励起源（蒸着；熱、スパッタ；プラズマ）が装置内にあり、成膜条件が制限される。これに比べ、レーザアブレーション法では、装置の外部から励起源となるエキシマレーザを導入するため、成膜時の圧力は大気圧近くから高真空まで容易に変化でき、最適な酸素圧での成膜が可能である。また膜組成に関しても、レーザアブレーションでは、ターゲット組成に近い膜が容易に得られる。このような原因から、本発明では、非常に高い抵抗率を持つ I D I X O 膜の成膜を実現することができたものと考えられる。

【0038】

さらに、酸素量と抵抗率の関係を検討するため、約300℃で成膜後の降温雰囲気を変化させる実験を行なった。なお、成膜圧は室温成膜で最も低い抵抗率を示した 3×10^{-3} Torrとした。結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

降温条件	抵抗率
100TorrO ₂	$5.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$
3×10^{-3} Torr (成膜圧)	$2.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$
真空中	$1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$

【0040】

100 Torr 降温では試料に酸素が供給され、抵抗率が上昇している。成膜圧、真空中降温ではあまり抵抗率に変化は認められず、この圧力範囲では、取込まれた酸素が極端に変化しないことを示している。酸素圧依存性との実験とも併せ、IDI XO膜は、酸素導入しやすく、欠損しにくい特性があると思われる。

【0041】

Au付IDI XO膜の評価

透明導電膜は、一般に、n型半導体であり、ZnSe系LEDのp電極として成膜した場合、接合を形成する可能性がある。これを防ぐため、IDI XO膜を成膜する前にAu膜を成膜するIDI XO/Au構造について検討を行なった。抵抗率に関する結果を、表4に示す。

【0042】

【表4】

Au 膜厚	抵抗率
3nm	$1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
10nm	$6.0 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$

【0043】

平滑なガラス基板に比べて、3 nmでは、多少高い抵抗率、10 nmでは同程

度の抵抗率が得られている。3 nmで抵抗が増加する原因としては、島状に成長したAu（電気伝導には寄与しない）の存在により、IDIXOが成膜初期において連続膜が成長せず、抵抗率が上昇したと考えられる。さらに、10 nmとなると、Auは連続膜となり、IDIXOの電気伝導の低下を補っていることを示している。

【0044】

図4に、IDIXO/Au電極構造における透過率特性を示す。Auの存在により、透過率の低下が認められる。波長500 nmで、IDIXO（120 nm）/Au（3 nm）の透過率は80%程度である。Auの膜厚の薄さに比べ、透過率が低下している原因としては、Auの存在により、IDIXO自体の透過率が低下しているためと考えられる。

【0045】

実施の形態2

図5は、実施の形態1に係る透明導電膜の製法を応用して、製造した化合物半導体発光素子の断面図である。図5を参照して、n型半導体層1の裏面にn電極2が設けられている。n型半導体層1の上に活性層3が設けられている。活性層3の上にp型半導体層4が設けられている。p型半導体層4の上にコンタクト層5が設けられている。コンタクト層5の上に透明電極であるp電極6が設けられている。p電極6の上にパッド7が設けられている。パッド7には、外部電源（図示せず）から、配線8より、電流が送り込まれる。

【0046】

図5に示すような化合物半導体発光素子の透明電極6の成膜方法として、実施の形態1で説明したレーザアブレーション法を用いることにより、透過率が高く、かつ電気伝導率が低く、さらに従来用いられているAu電極よりも、2倍以上の光出力を有するものが得られた。ZnSe系LEDの電極構造としては、光出力を最大とするため、IDIXO（200 nm）/Au（3 nm）が望ましい。

【0047】

なお、今回開示された実施の形態は全ての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請

求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

レーザーアブレーション成膜装置の概念図である。

【図2】

膜厚 120 nm の IDIXO 膜の抵抗率と酸素圧との関係を示す図である。

【図3】

膜厚 120 nm の IDIXO 膜の透過率の酸素圧依存性を示す図である。

【図4】

IDIXO (120 nm) / Au の透過率の波長依存性を示す図である。

【図5】

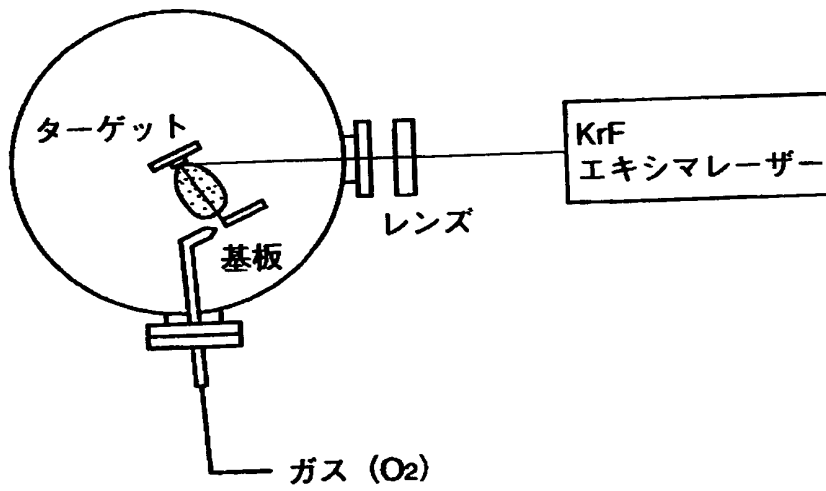
本発明によって得られた化合物半導体発光素子の断面図である。

【符号の説明】

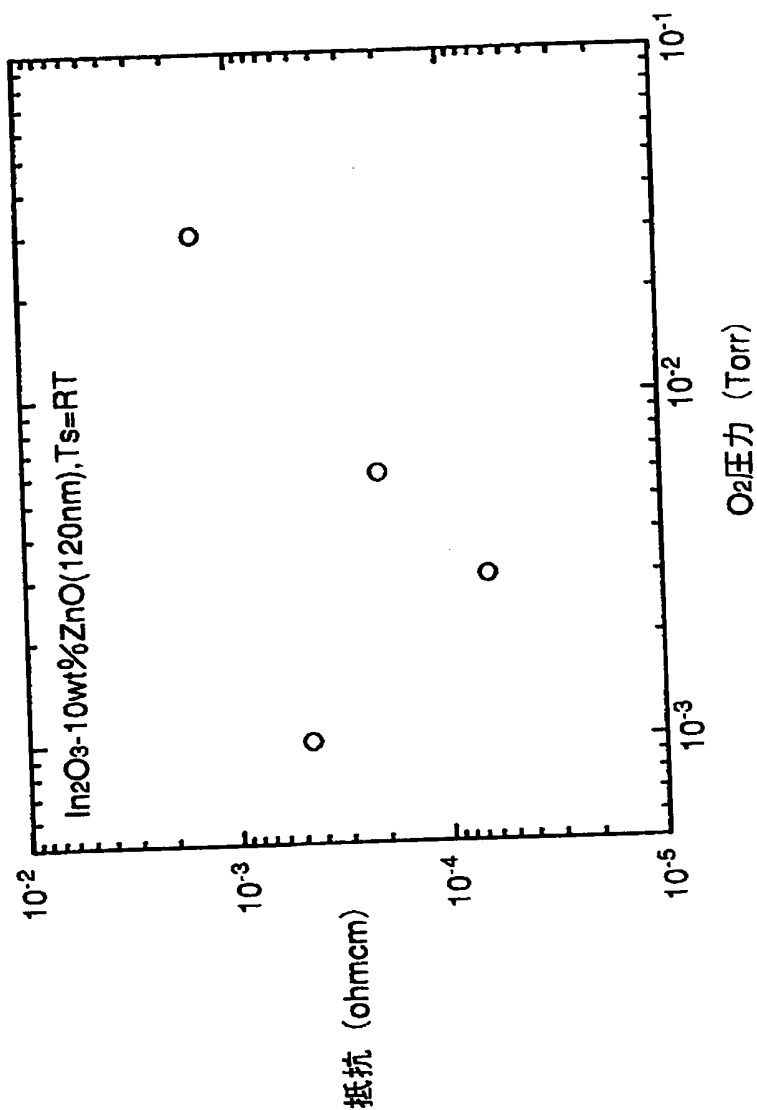
6 p 電極

【書類名】 図面

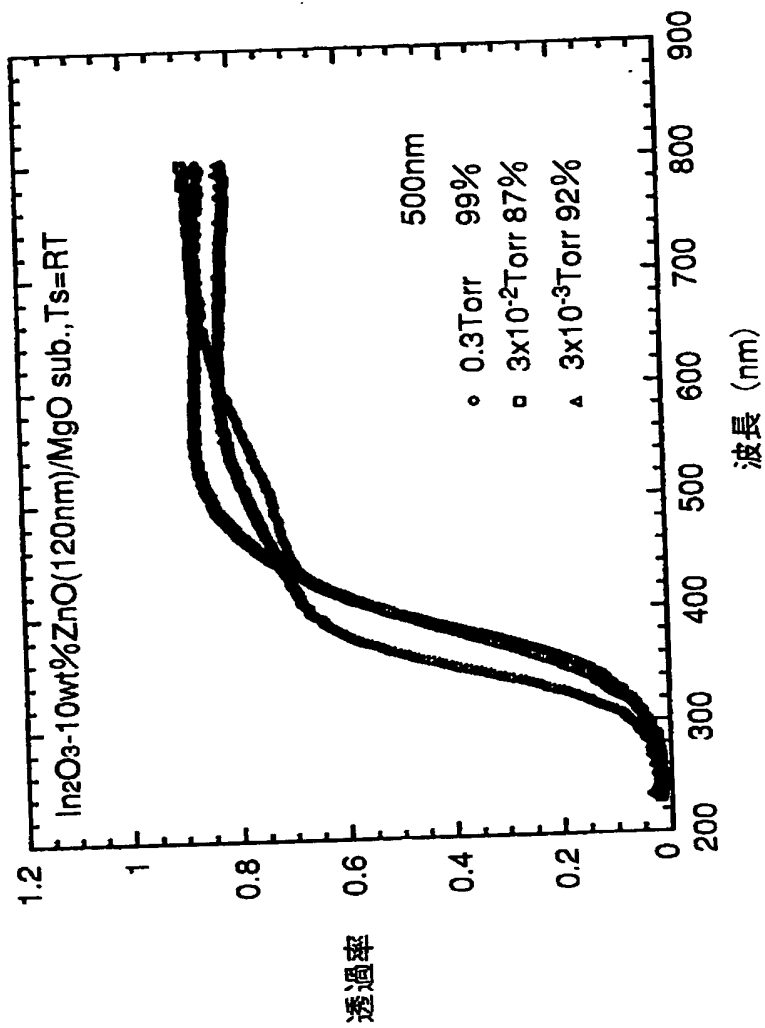
【図 1】



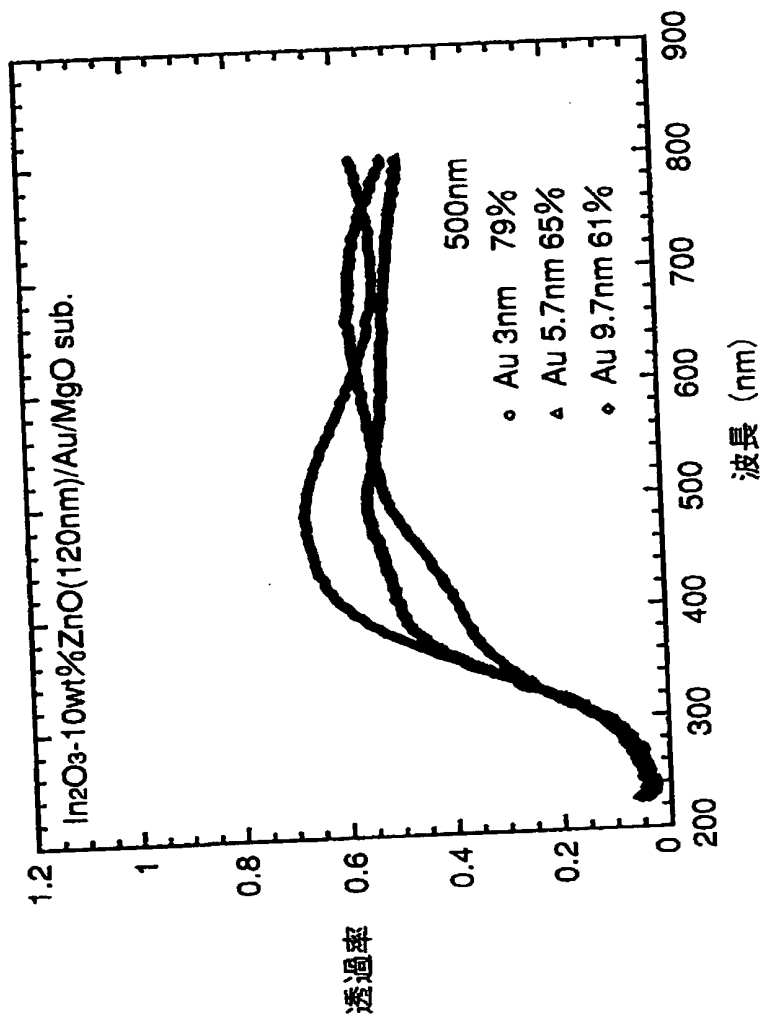
【図 2】



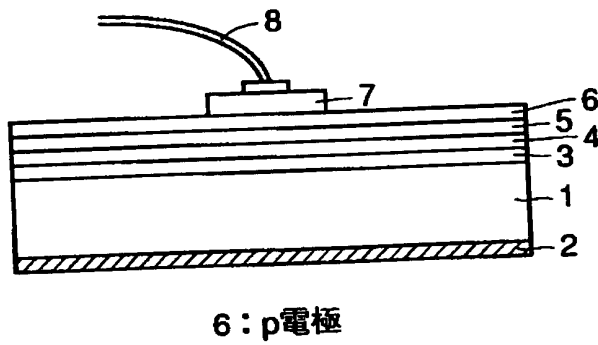
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透過率が向上し、かつ製造コストが低減することができるように改良された、透明導電膜の製造方法を提供することを主要な目的とする。

【解決手段】 真空槽内に基板を置く。真空槽の中心に、透明導電膜の材料となるターゲットを置く。真空槽内に酸素を導入する。ターゲットにレーザー光を照射し、アブレーションによって放出された原子・分子イオンを基板の上に堆積させ、酸化させながら、結晶成長させる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名

住友電気工業株式会社